



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 652 300 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94114659.9**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C23C 8/26, C21D 6/00**

22 Anmeldetag: **17.09.94**

30 Priorität: **05.10.93 DE 4333917**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.95 Patentblatt 95/19**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **Berns, Hans, Prof. Dr.-Ing.**  
**Löwenzahnweg 11a**  
**D-44797 Bochum (DE)**

72 Erfinder: **Berns, Hans, Prof. Dr.-Ing.**  
**Löwenzahnweg 11a**  
**D-44797 Bochum (DE)**

74 Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**  
**Patentanwälte**  
**Kaiser-Friedrich-Ring 70**  
**D-40547 Düsseldorf (DE)**

54 **Randaufsticken zur Erzeugung einer hochfesten austenitischen Randschicht in nichtrostenden Stählen.**

57 Durch Aufsticken bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C wird die Randzone endformnaher Teile aus nichtrostendem Stahl mit gelöstem Stickstoff angereichert. Dadurch werden ferritische und martensitische Gefügebestandteile in der Randzone zu Austenit umgewandelt. Stickstoff erhöht durch Mischkristallhärtung die Festigkeit der gebildeten Randschicht, die gleichzeitig durch die hohe Zähigkeit des austenitischen Gefüges gekennzeichnet ist. Die Kombination von Festigkeit und Zähigkeit führt zu einem deutlich erhöhten Verschleißwiderstand, insbesondere bei Prallverschleiß, Kavitation und Tropfenschlag. Im Gegensatz zu Kohlenstoff wird die Korrosionsbeständigkeit der Randschicht durch die Eindiffusion von Stickstoff nicht verschlechtert, sondern noch erhöht. Das Wärmebehandlungsverfahren eignet sich zur Verlängerung der Lebensdauer nichtrostender Komponenten in Strömungsmaschinen.

EP 0 652 300 A1

BEST AVAILABLE COPY

Gelöster Kohlenstoff und Stickstoff steigern in nichtrostenden Stählen die Härte des Martensits, die Streckgrenze des Austenits und bewirken eine Stabilisierung der austenitischen Phase. Während die Zugabe von Kohlenstoff den Widerstand nichtrostender Stähle gegen Naßkorrosion verschlechtert, bewirkt Stickstoff eine Verbesserung dieser Eigenschaft. Der Nutzung dieser günstigen Wirkung des Stickstoffs steht seine gegenüber Kohlenstoff wesentlich geringere Löslichkeit in der Stahlschmelze unter Normaldruck entgegen. Daher werden heute druck- oder pulvermetallurgische Verfahren angewendet, um nichtrostende Stähle mit einem Stickstoffgehalt zwischen 0,3 und 3 Gew.-% herzustellen. Diese Verfahren sind jedoch gegenüber einer offenen Stahlschmelzung mit erheblichen höheren Kosten verbunden.

Die vorliegende Erfindung verzichtet auf einen durchgehend hohen Stickstoffgehalt im Stahl. Statt dessen wird nur die Randzone endformnaher Teile aus nichtrostendem Stahl durch eine Wärmebehandlung so weit mit gelöstem Stickstoff angereichert, daß sich eine hochfeste, aber zähe austenitische Randschicht über einem Kerngefüge aus Ferrit, Austenit, Martensit oder einem Gemisch aus zwei oder drei dieser Gefügebestandteile bildet. Die erfindungsgemäße Wärmebehandlung besteht aus einer Aufstickung in einer stickstoffabgebenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1200 °C. Temperatur, Druck und Dauer der Behandlung werden so gewählt, daß sich eine Randschicht bestimmter Dicke bildet, deren Stickstoffgehalt in der Oberfläche zwischen einer Untergrenze von 0,3 Gew.-% und einer Obergrenze liegt, die durch die beginnende Nitridausscheidung während der Aufstickung gegeben ist. Die nachfolgende Abkühlung erfolgt so rasch, daß auch in diesem Zeitraum keine Nitridausscheidung auftritt. Durch eine anschließende Auslagerung bei einer Temperatur  $\leq 650$  °C ist eine Aushärtung der Randschicht möglich.

Im Patent DE 40 33 706 ist das Einsatzhärten mit Stickstoff beschrieben, bei dem nach Aufsticken eines martensitischen, nichtrostenden Stahles durch Härten eine harte martensitische Randschicht über einem duktilen Kern erzeugt wird. Dieses Verfahren wird zur Behandlung von nichtrostenden Wälzlagern, Getriebeteilen und Werkzeugen verwendet sowie für nichtrostende Pumpenteile und Ventile in partikelbeladenen Fluiden. In all diesen Fällen kommt es auf höchste Druckfestigkeit und Härte der Randschicht an, die aber mit einer erheblichen Versprödung einhergeht. Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist dagegen die Schaffung einer möglichst hochfesten, aber zähen austenitischen Randschicht über einem duktilen oder harten Kern (Fig. 1). Dabei wird durch die Eindiffusion von Stickstoff die austenitische Phase

in der Randschicht stabilisiert, so daß martensitische oder ferritische Gefügeanteile in der Randzone zu Austenit umwandeln. Gleichzeitig wird durch die Mischkristallhärtung des Austenits mit Stickstoff die Festigkeit der Randschicht erhöht, ohne daß eine Versprödung auftritt. Aufgrund der erreichten Kombination von Festigkeit und Zähigkeit eignet sich die erfindungsgemäße austenitische Randschicht zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes insbesondere bei einer Beanspruchung durch Prallverschleiß, Kavitation und Tropfenschlag, wie sie z.B. in Strömungsmaschinen auftritt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben. Für schnelllaufende Pumpenräder in aggressiven Medien werden vielfach ferritisch-austenitische nichtrostende Duplexstähle verwendet, deren zweiphasiges Gefüge die erforderliche hohe Streckgrenze mit sich bringt. Eine häufige Versagensart ist der Verschleiß durch Kavitation. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, wird durch Aufsticken in Stickstoffgas bei 1150 °C und einem Druck von 1 bar ein Gehalt von  $\approx 1,4$  Gew.-% Stickstoff in der Randzone dieses Werkstoffes gelöst. Nach dem Abkühlen ist eine voll-austenitische Randschicht über einem ferritisch-austenitischem Kerngefüge in Fig. 3 zu erkennen. Diese Randschicht wurde im Vergleich zu dem nicht aufgestickten Kernwerkstoff einer Kavitationsverschleißprüfung unterzogen. Dabei wird durch einen Ultraschallschwinger bei 20 kHz und einer Amplitude von 40  $\mu\text{m}$  in destilliertem Wasser ein Blasenfeld erzeugt, das zu Implosionen an der Probenoberfläche führt. Der Verschleißbetrag ist als Gewichtsverlust über der Belastungsdauer in Fig. 4 wiedergegeben. Für die erfindungsgemäß aufgestickte Randschicht ergibt sich eine Verschleißrate von 0,0356 (mg/10<sup>3</sup>s) für den nicht aufgestickten Stahl beträgt sie 1,53 (mg/10<sup>3</sup>s). Durch die Randaufstickung wird damit eine Abnahme der Verschleißrate um den Faktor 43 erreicht. Am Beispiel einer Stromdichtepotentialkurve ist aus Fig. 5 zu entnehmen, daß der Widerstand gegen Naßkorrosion in künstlichem Meerwasser durch die Randaufstickung leicht verbessert wird. Bei ungefähr gleicher Passivstromdichte ergibt sich für die aufgestickte Probe eine Erhöhung des Durchbruchpotentials gegenüber der nicht aufgestickten Probe.

Übertragen auf ein Pumpenrad bedeuten diese Prüfergebnisse, daß die hohe Streckgrenze des ferritisch-austenitischen Duplexgefüges im Kern erhalten bleibt und damit die Tragfähigkeit bei hoher Umdrehungsgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird die Kavitationsverschleißrate durch die aufgestickte austenitische Randschicht solange erheblich gesenkt, bis diese aufgezehrt ist. Was die Kosten betrifft, so entfällt die bei Duplexstählen übliche Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglühen bei 1020 bis 1100 °C und Abschrecken. An ihre

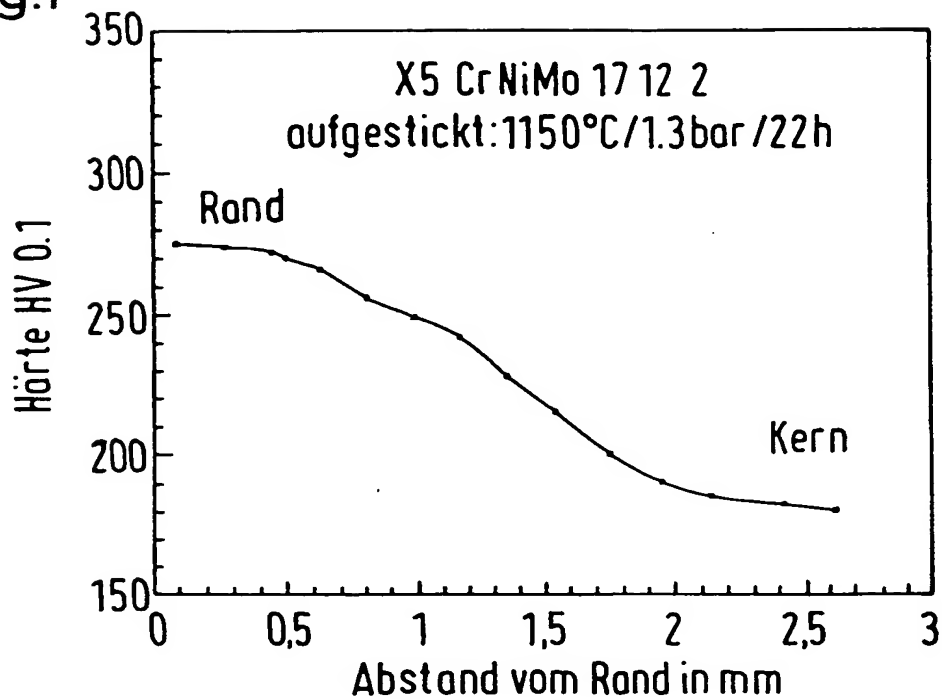
Stelle tritt das Aufsticken und Abkühlen, so daß nur der Mehraufwand für eine längere Behandlungsdauer und die Gasatmosphäre anfällt.

#### Patentansprüche

1. Wärmebehandlungsverfahren zur Bildung einer austenitischen Randschicht mit  $\geq 0,30$  Gew.% an gelöstem Stickstoff in endformnahen Teilen aus nichtrostendem Stahl durch Aufsticken bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1200 °C in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre und nachfolgende Abkühlung mit einer solchen Geschwindigkeit, daß eine Nitridausscheidung vermieden wird.
2. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtrostender austenitischer Stahl verwendet wird.
3. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtrostender martensitischer Stahl verwendet wird.
4. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtrostender ferritischer Stahl verwendet wird.
5. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtrostender ferritisch-austenitischer Stahl verwendet wird.
6. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtrostender ferritisch-martensitischer Stahl verwendet wird.
7. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Gasatmosphäre während des Aufstickens vom Normaldruck abweicht.
8. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Randschicht durch nachfolgende Wiedererwärmung auf eine Temperatur  $\leq 650$  °C ausgehärtet wird.
9. Verwendung eines Wärmebehandlungsverfahrens nach Anspruch 1 bis 8 zur Verbesserung des Verschleißwiderstandes, insbesondere bei Beanspruchung durch Prallverschleiß; Kavitation und Tropfenschlag.

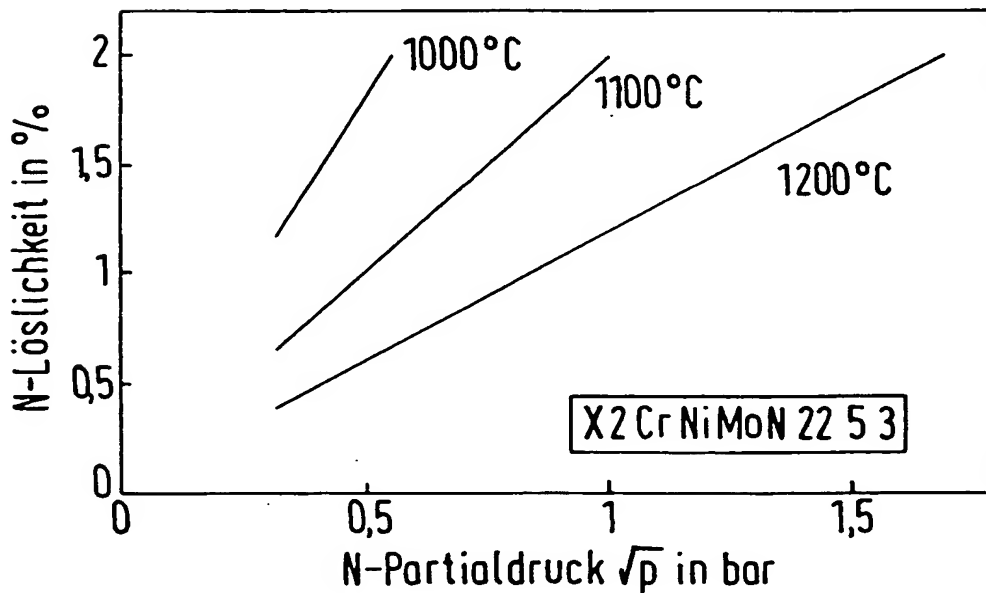
55

Fig.1



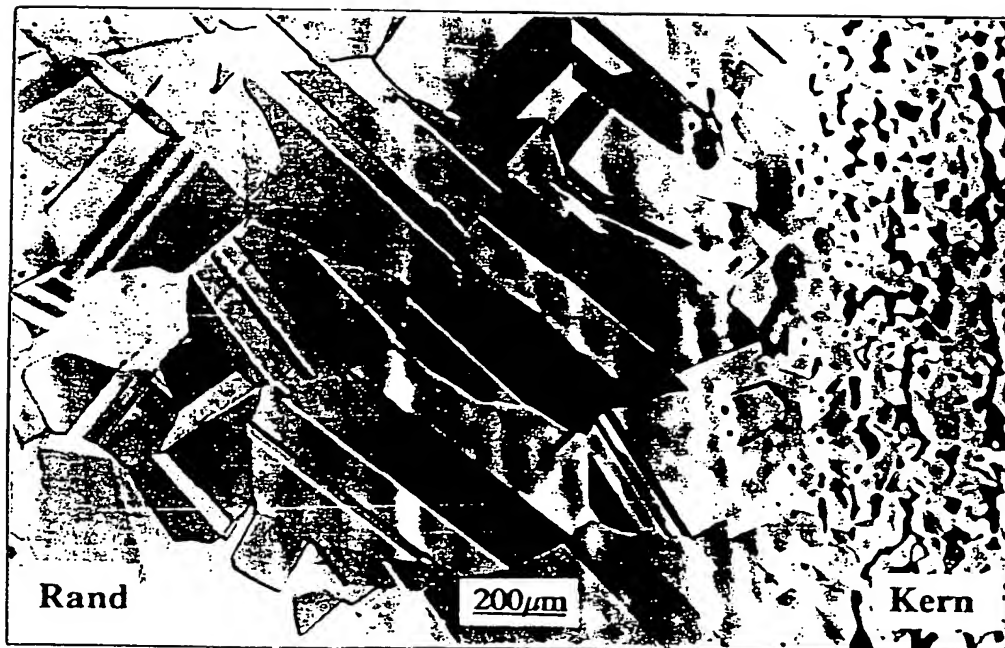
Härteverlauf in der aufgestickten Randschicht  
eines austenitischen nicht rostenden Stahles.

Fig.2



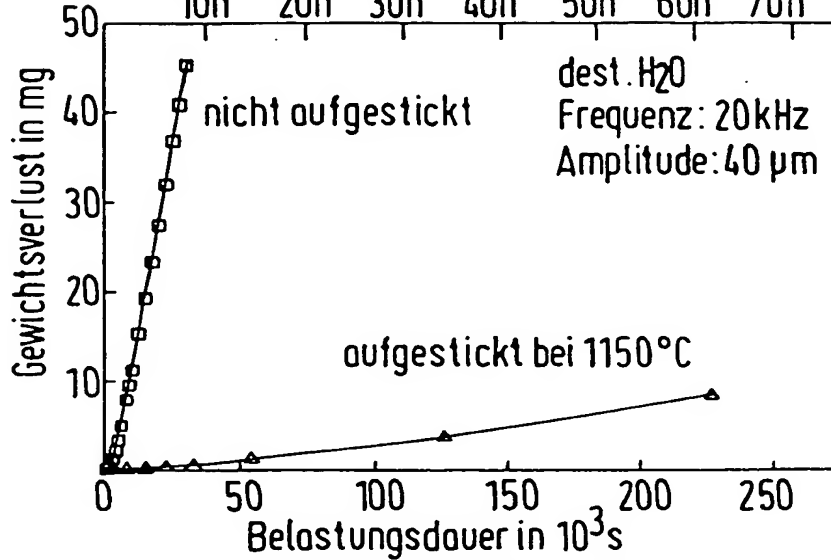
Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit von  
Temperatur und Stickstoffdruck am Beispiel  
eines nichtrostenden Duplexstahles.

Fig.3

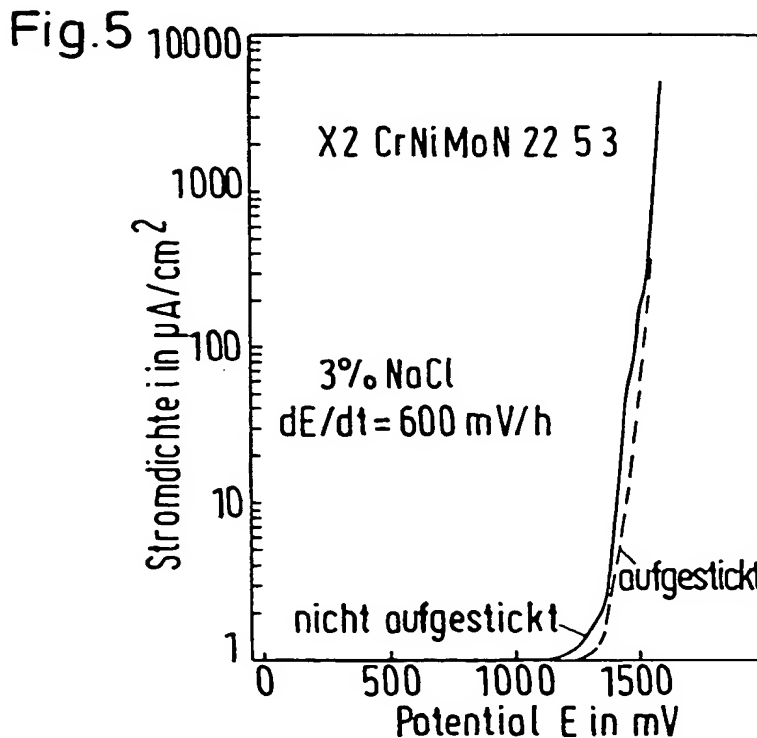


Gefüge am Übergang vom aufgestickten austenitischen Rand zum Kern des nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplexstahles X2CrNiMoN 22 5 3.

Fig.4 Kavitationsprüfung an X 2 CrNi MoN 22 5 3



Gewichtsverlust bei der Kavitationsprüfung eines nichtrostenden Duplexstahles im Vergleich zum aufgestickten Rand des gleichen Stahles.



Stromdichte-Potential-Kurven in wässriger 3 Gew. % NaCl-Lösung für einen nichtrostenden Duplexstahl vor und nach dem Aufsticken.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 4659

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG
A, D	DE-C-40 33 706 (HANS BERNS) * Anspruch 1 *	1	C23C8/26 C21D6/00
X	DE-A-25 18 452 (ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES) * Anspruch 1 *	1	
A	DE-C-40 36 381 (DEGUSSA) * Anspruch *	7	
A	US-A-4 154 629 (T. ASAI ET AL.) * Anspruch 1 *	1	
A	NEUE HÜTTE, Bd.36, Nr.7, Juli 1991, LEIPZIG, DE Seiten 255 - 262 H.-J. SPIES 'Stand und Entwicklung des kontrollierten Gasnitrierens'		
A, P	VDI ZEITSCHRIFT, Bd.136, Nr.1/2, 1994, DÜSSELDORF, DE Seiten 74 - 76 H. BERNS 'Nichtrostende Stähle mit hohem Stickstoffgehalt'		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C C21D
Recherchanart BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 18. Januar 1995	Prüfer Sutor, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**